

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 590 398 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93114668.2

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08G 18/10, C08G 18/42,  
C08G 18/76, C09J 175/04,  
B32B 27/04**

(22) Anmeldetag: 13.09.93

(30) Priorität: 24.09.92 DE 4232015

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
06.04.94 Patentblatt 94/14

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **BAYER AG**

**D-51368 Leverkusen(DE)**

(72) Erfinder: **Meckel, Walter, Dr.**  
**Zonserstrasse 9**

**D-41468 Neuss(DE)**

Erfinder: **Hänsel, Eduard, Dr.**

**Florastrasse 18**

**D-40767 Langenfeld(DE)**

Erfinder: **König, Klaus, Dr.**

**Zum Hahnenberg 40**

**D-51519 Odenthal(DE)**

Erfinder: **Ganster, Otto, Dr.**

**Droste-Hülshoff-Strasse 5**

**D-51519 Odentahl(DE)**

Erfinder: **Büchner, Jörg**

**Seelsheide 17**

**D-51467 Bergisch Gladbach(DE)**

(54) Lösungsmittelfreie Zweikomponentenpolyurethanklebstoffsysteme.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft lösungsmittelfreie Zweikomponentenpolyurethanklebstoffsysteme mit hoher Anfangsfestigkeit und niedrigen Migrationswerten.

EP 0 590 398 A1



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 4668

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |  |  |
|---|---|--|--|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betrifft Anspruch  | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CL.5)                        |
| A   | US-A-3 915 935 (D.S. ABRAHAM ET AL.)<br>* Ansprüche 1-5 *<br>* Spalte 2, Zeile 11 - Zeile 32 *<br>---                                 | 1  | C08G18/10<br>C08G18/42<br>C08G18/76<br>C09J175/04<br>B32B27/04 |
| A   | US-A-3 908 043 (R.M. EVANS ET AL.)<br>* Anspruch 1 *<br>* Spalte 4, Zeile 49 - Zeile 57 *<br>* Spalte 7, Zeile 42 - Zeile 50 *<br>--- | 1  |  |
| A   | EP-A-0 166 962 (BAYER)<br>* Ansprüche 1-3 *<br>-----  | 1  |  |
|   |   |  | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.5)                           |
|   |   |  | C08G<br>C09J   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |  |  |
| Recherchenamt<br>DEN HAAG   |   | Abschlußdatum der Recherche<br>7. Januar 1994  | Prüfer<br>Van Puymbroeck, M                                    |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>: nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |   | I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>-----<br>A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |  |

Sowohl aus ökologischen als auch ökonomischen Gründen geht der Trend immer mehr zu lösungsmittelfreien Beschichtungssystemen. Um das gesetzte hohe Niveau der derzeitigen lösungsmittelhaltigen Produkte auch nur annähernd zu erreichen, sind in den letzten Jahren viele Versuche unternommen worden, die Schwachstellen der lösungsmittelfrei anzuwendenden Beschichtungssysteme zu minimieren.

5 Schwachstellen sind naturgemäß in der nicht zur Deckung zu Dringenden Forderung nach niedrigem Molekulargewicht, oder anders ausgedrückt niedrigen Viskosität, um den Verzicht auf Lösungsmittel überhaupt erst zu ermöglichen, und dem Wunsch nach der sofortigen Weiterverarbeitung der hergestellten Artikel, um auf eine aufwendige Lagerung und Kontrolle der Artikel zu verzichten.

10 Leicht meßbare Größen in diesem Rahmen sind insbesondere die anfängliche Belastbarkeit durch Streß, die sich als Anfangsfestigkeit beschreiben läßt, die direkte Weiterverarbeitungsprozesse erst nach Erreichen einer gewissen Größe erlaubt.

Schwieriger zu beurteilende Kriterien sind die bei Verwendung von niedermolekularen Verbindungen auftretende Probleme, die sich unter dem Sammelbegriff der Migration zusammenfassen lassen.

15 Hierbei handelt es sich um die Wanderung von niedermolekularen Verbindungen aus der Beschichtung heraus in die Umgebung. Als Hauptverursacher für die Migration werden die monomeren Diisocyanate oder eventuelle niedere Oligomere angesehen.

Diese Migration kann zu Beeinträchtigungen, ja in Extremfällen zur vollständigen Verhinderung der Weiterverarbeitung führen. Darüber hinaus werden insbesondere bei Produkten, die dem Kontakt mit Lebensmitteln ausgesetzt sind, vom Gesetzgeber strengste Auflagen vorgegeben, denen die hergestellten Artikel genügen müssen, da von diesen migrationsfähigen Verbindungen oder deren Abbauprodukten unter Umständen gesundheitliche Gefährdungen ausgehen können.

20 Die Herstellung von Verbundfolien für die Verpackungsindustrie nimmt einem immer stärkeren Umfang an, da durch die Kombination von verschiedenen Folien eine Verbundfolie mit Eigenschaften nach Maß aufgebaut werden kann. Polyurethane sind die Klebstoffe der Wahl, da sie eine gute Verbundhaftung der Folien untereinander gewährleisten, geruchsfrei sind und wegen ihrer Transparenz keine optische Beeinträchtigung der zu verpackenden Güter bewirken.

Die gängigen Zweikomponentensysteme, die zur Zeit in der Industrie eingesetzt werden sind Polyesterpolyole, die mit Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren auf Diphenylmethandiisocyanatbasis umgesetzt werden; solche Systeme geben hohe Anfangsfestigkeiten, aber neigen bei nicht sachgemäßer Handhabung (z.B. Überdosierung des Prepolymeren) zu erhöhter Migratbildung.

30 Einen Fortschritt bieten Systeme, wie sie in den Patentschriften EP 150 444 und EP 464 483 vorgeschlagen wurden. Aber die in EP 150 444 vorgeschlagenen Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere oder die in EP 464 483 beschriebenen Harnstoffgruppen enthaltenden Polyole sind nur mit einem erhöhten analytischen Aufwand herzustellen. Zudem sind Produkte mit dieser Zusammensetzung oft hochviskos, was unter Umständen zu Verarbeitungsschwierigkeiten führen kann. Es besteht also in der Industrie nach wie vor der Wunsch nach Systemen, die die oben gestellten Bedingungen, nämlich bei möglichst niedrigen Viskositäten weitgehend migrationsfreie Klebstoffsysteme mit hoher Anfangsfestigkeit zu geben, erfüllen, bzw. nahe zu kommen.

40 Der Weg der Wahl sind Zweikomponentensysteme, die von niedermolekularen Polyolen und Polyisocyanaten ausgehend auf dem Substrat das polymere Polyurethan erzeugen. Zum raschen Erreichen der End Eigenschaften werden Systeme mit einer über zwei liegenden Gesamtfunktionalität angestrebt, um durch Verzweigung schnell ein hochmolekulares System zu erreichen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach lösungsmittelfreie Zweikomponentenpolyurethansysteme zur Herstellung von Folienverbunden mit hoher Anfangsfestigkeit und niedrigen Migrationswerten, auf Basis von Hydroxylpolyestern (A) und Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren (B) in einem Verhältnis der Hydroxylgruppen zu freien Isocyanatgruppen von 1:1,05 bis 1:2,0, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydroxylpolyester

A mit einer Hydroxylzahl von 80 bis 200 aus  
 50 54 bis 58 mol-% einer Polyolmischung aus (i) 70 bis 90 mol-% Hexandiol-1,6 und (ii) 10 bis 30 mol-% mindestens eines höherwertigen Alkohols, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit und Gemischen dieser Polyole, und  
 46 bis 42 mol-% einer Dicarbonsäuremischung aus (iii) 50 bis 80 mol-% Isophthalsäure, (iv) 30 bis 20 mol-% mindestens einer Dicarbonsäure der Formel  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  ( $n$  = eine ganze Zahl von 2 bis 8) und (v) 0 bis 20 mol-% mindestens einer Dicarbonsäure oder mindestens eines Dicarbonsäureanhydrids, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydro- bzw. Hexahydrophthalsäureanhydrid, besteht,  
 55 und das Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymer

B aus Polyetherpolyolyolen mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 1500, 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Gemischen besteht und einen Monomergehalt von kleiner 0,15 Gew.-% und einen Isocyanatgehalt zwischen 4 und 11 Gew.-% aufweist.

Die Vorteile einer solchen spezifischen Zusammensetzung waren überraschend und für den Fachmann in keiner Weise vorauszusehen, da selbst normalerweise geringfügige Änderungen in der Zusammensetzung des Hydroxylpolyesters (A) in Kombination mit Toluylendiisocyanatprepolymeren auf Polyetherbasis zu einer drastischen Abnahme der Anfangs- und zum Teil auch der Endfestigkeiten führen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxylpolyester erfolgt in an sich bekannter Weise nach Methoden wie sie beispielsweise in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Verlag Chemie Weinheim, 4. Auflage (1980), Seite 61f ausführlich beschrieben sind.

Besonders bevorzugt zu verwendende Hydroxylpolyester sind auf Basis von Hexandiol-1,6, Trimethylolpropan und Isophthalsäure, Adipinsäure und gegebenenfalls Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid aufgebaut.

Die Hydroxylzahl sollte bevorzugt zwischen 100 und 180, und die Säurezahl kleiner 5, bevorzugt kleiner 1,5 sein.

Da bei den Zweikomponentensystemen immer mit einem Isocyanatüberschuß gearbeitet wird, und somit Isocyanatgruppen enthaltende Komponenten am Ende der Reaktion im Überschuß vorliegen und anschließend nur durch Reaktion mit der immer vorhandenen Luft-und/oder Substratfeuchtigkeit abreagieren, können diese bis zur endgültigen Isocyanatfreiheit zu Migrationen Anlaß geben. Eine unabdingbare Forderung für Klebstoffe, die zu migrationsarmen Folienverbunden führen, ist deshalb die Verwendung von Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren mit einem sehr niedrigen Monomergehalt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere mit einem Monomergehalt von kleiner 0,15, besonders bevorzugt kleiner 0,1 Gew.-% und einem Isocyanatgehalt von 4 bis 11, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% aus Polyetherpolyolen und 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat oder deren Gemischen kann nach verschiedenen Methoden erfolgen.

So führt die Verwendung eines hohen Überschusses von Toluylendiisocyanat mit einem Isocyanat- zu Hydroxylgruppenverhältnis von größer zwei zu Prepolymeren mit hohem Monomergehalt, der jedoch durch Abdestillieren oder Extrahieren des überschüssigen Monomeren, unter Umständen unter Mitverwendung eines inerten Schleppmittels auf Werte kleiner 0,15 Gew.-% gedrückt werden kann; solche Prepolymeren zeichnen sich durch besonders niedrige Viskositäten aus.

Die Polyetherpolyole mit Molekulargewichten zwischen 200 und 2000 können nach bekannten Verfahren durch Anlagerung von Ethylen- und/oder Propylenoxid, vorzugsweise Propylenoxid an Starter wie beispielsweise Wasser, Propylenglykol, 2,2-(bis-4,4'-hydroxyphenyl)-Propan, Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit erhalten werden. Ebenfalls sind Tetramethylenetherglykole einsetzbar.

Um einen bevorzugten Bereich in Bezug auf Viskosität und Isocyanatgehalt einzustellen, wird mit Polyolgemischen gearbeitet, die vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht von 400 bis 1500 und eine mittlere Funktionalität von 2,00 bis 2,5 aufweisen; so sind monomerenarme Prepolymere aus Polyolen mit einem Molekulargewicht unter 400 wegen der hohen Urethankonzentration für eine problemlose Verarbeitung zu hochviskos. Die obere Abgrenzung bei mittleren Molekulargewichten über 1500 ergibt sich dadurch, daß der Isocyanatgehalt sehr niedrig wird, was sich in einem sehr ungünstigen Mischungsverhältnis der Isocyanat zu Hydroxylkomponente niederschlägt.

Besonders bevorzugt sind Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere, die nach einem besonders einfachen technischen Verfahren nach DE 41 36490 gewonnen werden können, aus Polyetherpolyolgemischen der mittleren Funktionalität 2,05 bis 2,5, bevorzugt 2,06 bis 2,25 mit mindestens 90, bevorzugt 100 % sekundären Hydroxylgruppen und 2,4-Toluylendiisocyanat in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,6 zu 1 bis 1,8 zu 1. Die Herstellung der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere erfolgt in normalen Rührkesseln, indem bei Temperaturen von 40 bis 100, vorzugsweise 60 bis 90 °C die Polyole zu den Diisocyanaten zudosiert werden, und die Reaktion bis zur Erreichung eines konstanten Isocyanatgehaltes geführt wird.

Zur Entfernung von monomeren Toluylendiisocyanat kann das Prepolymer anschließend einem Dünnschichtverdampfer zugeführt werden. Es kann aber auch von Vorteil sein, daß den Prepolymeren während oder nach der Herstellung Wasser (EP 464 483, EP 340 584) oder niedermolekulare Alkohole (DOS 2 414 391) oder diskundäre Alkohole (DE 41 364 90) zugesetzt werden.

Den erfindungsgemäß zu verwendenden Hydroxylpolyestern, können für besondere Effekte in untergeordneten Mengen andere Hydroxylverbindungen, wie beispielsweise Rizinusöl, Polyetherester wie sie in EP 340 586, bevorzugt unter Verwendung von Hexandiol-1,6, beschrieben werden, oder bis zu 10 Gew.-% Triisopropanolamin, zugegeben werden.

Ebenso ist die Modifizierung der erfindungsgemäß zu verwendenden Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren mit anderen Polyisocyanaten nicht ausgeschlossen, sofern der freie Monomergehalt sich dadurch nicht auf Werte über 0,15 Gew.-% erhöht.

Die Mischung der Polyol- und Polyisocyanatkomponente ist naturgemäß nicht lagerfähig. Ein durch  
 5 inniges Vermischen der Reaktionspartner hergestellte Mischung ist in der Regel bei 20 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit 0,25 bis 12 Stunden verarbeitungsfähig, je nach Auswahl der Reaktionspartner und der stöchiometrischen Mischungsverhältnisse. Bevorzugt ist kontinuierliches, maschinell geregeltes Mischen der beiden Reaktionspartner kurz vor dem Zeitpunkt der Applikation auf die Folie.

Das Mischungsverhältnis der Hydroxylgruppen enthaltenden Komponente und der Isocyanatgruppen  
 10 enthaltenden Komponente richtet sich nach den Gegebenheiten, wie beispielsweise gewünschter Folienverbund und sollte in Bezug auf das Verhältnis der Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen zwischen 1 und 1,05 und 1 zu 2,0, vorzugsweise zwischen 1 zu 1,15 und 1 zu 1,7 liegen.

Je nach Viskosität der Reaktionspartner erfolgt das Mischen bei erhöhter Temperatur, um gut zu verarbeitende Viskositäten zu erhalten, Möglich sind Verarbeitungstemperaturen bis 100 °C, bevorzugt bis  
 15 80 °C, besonders bevorzugt von 20 bis 50 °C.

Die lösungsmittelfreie Applikation der Klebstoffmischung erfolgt durch eine Kombination von Auftrags-, Kaschier- und Wickelsystemen, wie zum Beispiel eine "VARICOATER LF"-Anlage der Fa. Windmüller und Hölscher, Lengerich oder eine "POLYTEST 440" LF-Kaschieranlage der Fa. Polytype in Freiburg, Schweiz.

Zu weiteren Einzelheiten der Herstellung von Verbundfolien vgl. auch DOS 2 549 227 oder H. Hinsken  
 20 in Kunststoff 77, 461 (1987).

Als Auftragsmenge werden, abhängig vom Auftragsverfahren, Folientyp und Bedingungen, wie z.B. Druckfarben, ca. 0,8 bis 8,0, bevorzugt 1,0 bis 4,0 g/m<sup>2</sup> Klebstoff aufgetragen.

Als klebtechnische Hilfs- und/oder Zusatzstoffe kann die Mischung z.B. Reaktionsbeschleuniger, wie beispielsweise Zinn-IV-Verbindungen oder tertiäre Amine, Füllstoffe, Weichmacher oder Gleitmittel und  
 25 Pigmente enthalten.

Möglich ist auch der Zusatz von dem Fachmann bekannten Stabilisatoren, Lichtschutzmitteln und Feuchtigkeitsadsorbentien. Zur Verbesserung bestimmter Klebeigenschaften können dem Klebstoff auch Haftvermittler, wie z.B. Silane zugesetzt werden.

## 30 Beispiele

### Hydroxylpolyester (A)

A-1 (erfindungsgemäß zu verwenden)

35

Hydroxylpolyester mit einer Hydroxylzahl von 163 und einer Säurezahl von 1,3 aus  
 3,92 Mol Hexandiol-1,6 (80 Mol-%)  
 1,00 Mol Trimethylolpropan (20 Mol-%)  
 2,70 Mol Isophthalsäure (70 Mol-%)  
 40 1,17 Mol Adipinsäure (30 Mol-%)

A-2 (erfindungsgemäß zu verwenden)

Hydroxylpolyester mit einer Hydroxylzahl von 142 und einer Säurezahl von 0,8 aus  
 45 4,00 Mol Hexandiol-1,6 (80 Mol-%)  
 1,00 Mol Trimethylolpropan (20 Mol-%)  
 2,50 Mol Isophthalsäure (63 Mol-%)  
 1,00 Mol Adipinsäure (25 Mol-%)  
 0,50 Mol Phthalsäure (12 Mol-%)  
 50

A-3 (erfindungsgemäß zu verwenden)

Hydroxylpolyester mit einer Hydroxylzahl von 163 und einer Säurezahl von 1,5 aus  
 3,20 Mol Hexandiol-1,6 (76 Mol-%)  
 55 1,00 Mol Trimethylolpropan (24 Mol-%)  
 2,00 Mol Isophthalsäure (63 Mol-%)  
 1,00 Mol Adipinsäure (25 Mol-%)  
 0,40 Mol Phthalsäure (12 Mol-%)

A-4 (nicht erfindungsgemäß zu verwenden)

Hydroxylpolyester mit einer Hydroxylzahl von 177 und einer Säurezahl von 1,6 aus  
3,30 Mol Hexandiol-1,6 (77 Mol-%)

- 5 1,00 Mol Trimethylolpropan (23 Mol-%)  
1,03 Mol Isophthalsäure (36 Mol-%)  
1,46 Mol Adipinsäure (50 Mol-%)  
0,41 Mol Phthalsäure (14 Mol-%)

10 A-5 (nicht erfindungsgemäß zu verwenden)

Hydroxylpolyester mit einer Hydroxylzahl von 147 und einer Säurezahl von 0,5 aus

- 4,00 Mol Diethylenglykol (75 Mol-%)  
1,00 Mol Trimethylolpropan (23 Mol-%)  
15 2,50 Mol Isophthalsäure (63 Mol-%)  
1,00 Mol Adipinsäure (25 Mol-%)  
0,50 Mol Phthalsäure (13 Mol-%)

Sonstige verwandte Polyole

20

A-6

Hydroxylpolyester mit einer Hydroxylzahl von 70,5 und einer Säurezahl von 0,5 aus

- 1,00 Mol Polypropylenetherglykol (MG 1000)  
25 2,00 Mol Hexandiol-1,6  
2,00 Mol Phthalsäureanhydrid

A-7

30 Hydroxylpolyester mit einer Hydroxylzahl von 112 und einer Säurezahl von 0,8 aus

- 1,00 Mol Adipinsäure  
1,25 Mol Neopentylglykol

Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere (B)

35

B-1 (erfindungsgemäß zu verwenden)

Ein Polyolgemisch der mittleren Funktionalität 2,1 aus

- 1000 g (1,00 Mol) Polypropylenetherglykol (MG 1000)  
40 145 g (0,67 Mol) Polypropylenetherglykol (MG 216)  
81 g (0,18 Mol) Trimethylolpropan gestartetes Polypropylenethertriol (MG 450) werden mit  
2030 g (11,65 Mol) Toluylendiisocyanat mit 80 Gew.-% des 2,4- und 20 Gew.-% des 2,6-Isomeren  
bei 70 °C prepolymerisiert.

- Das Prepolymere mit einem Isocyanatgehalt von 24,5 % wird über einen Dünnschichtverdampfer vom  
45 monomeren Toluylendiisocyanat befreit,

50

|                 |                     |
|-----------------|---------------------|
| Isocyanatgehalt | 8,8 %               |
| Monomergehalt   | <0,10 %             |
| Viskosität      | 5000 mPas bei 50 °C |

B-2 (erfindungsgemäß zu verwenden)

55 Ein Polyolgemisch der mittleren Funktionalität 2,2 aus

- 1000 g (1,00 Mol) Polypropylenetherglykol (MG 1000)  
93 g (0,43 Mol) Polypropylenetherglykol (MG 216)  
158 g (0,36 Mol) Trimethylolpropan gestartetes Polypropylenethertriol (MG 450) werden mit

2113 g (12,10 Mol) Toluylendiisocyanat mit 80 Gew.-% des 2,4- und 20 Gew.-% des 2,6-Isomeren bei 70 °C prepolymerisiert.

Das Prepolymere mit einem Isocyanatgehalt von 24,9 % wird über einen Dünnschichtverdampfer vom monomeren Toluylendiisocyanat befreit.

5

|                 |                     |
|-----------------|---------------------|
| Isocyanatgehalt | 8,8 %               |
| Monomergehalt   | <0,10 %             |
| Viskosität      | 5000 mPas bei 50 °C |

10

B-3 (erfindungsgemäß zu verwenden)

Ein Polyolgemisch der mittleren Funktionalität 2,1 aus

15 1000 g (1,00 Mol) Polypropylenetherglykol (MG 1000)

145 g (0,67 Mol) Polypropylenetherglykol (MG 216)

81 g (0,18 Mol) Trimethylolpropan gestartetes Polypropylenethertriol (MG 450) werden mit

583 g (3,35 Mol) 2,4-Toluylendiisocyanat

bei 70 °C prepolymerisiert.

20

|                 |                      |
|-----------------|----------------------|
| Isocyanatgehalt | 6,1 %                |
| Monomergehalt   | <0,10 %              |
| Viskosität      | 16000 mPas bei 50 °C |

25

B-4 (erfindungsgemäß zu verwenden)

30 Zu 14400 g 2,4-Toluylendiisocyanat werden 45000 g Polypropylenetherglykol (MG 1000) bei 70 °C gegeben und bei dieser Temperatur bis zum Erreichen eines konstanten Isocyanatgehaltes von 5,48 % gerührt, über einen Zeitraum von zwei Stunden werden 122 g Wasser zugegeben. Nach 3 Stunden wird abgefüllt.

35

|                 |                     |
|-----------------|---------------------|
| Isocyanatgehalt | 4,30 %              |
| Monomergehalt   | <0,10 %             |
| Viskosität      | 8000 mPas bei 50 °C |

40 B-5 (nicht erfindungsgemäß zu verwenden)

1000 g (4,65 Mol) Polypropylenetherglykol (MG 215) werden mit

4775 g (19,1 Mol) Diphenylmethandiisocyanat

bei 70 °C umgesetzt.

45

|                 |        |
|-----------------|--------|
| Isocyanatgehalt | 20,5 % |
| Monomergehalt   | 45 %   |

50

#### Herstellung der Klebstoffmischungen

Die Polyolkomponenten werden, wenn notwendig intensiv gemischt und mit der Polyisocyanatkomponente bei 40 °C gemischt und sofort verarbeitet. Unter der Kennzahl (KZ) ist das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen angegeben.

55

|    | Polyolkompo- |         | OH-  | Polyisocyanat- |     | KZ |
|----|--------------|---------|------|----------------|-----|----|
|    | nente (g)    |         | Zahl | komponente (g) |     |    |
| 5  | M-1          | 100 A-1 | 163  | 397 B-4        | 140 |    |
|    | M-2          | 100 A-2 | 142  | 345 B-4        | 140 |    |
|    | M-3          | 100 A-1 | 197  | 505 B-4        | 140 |    |
|    | 5 TIPA*      |         |      |                |     |    |
| 10 | M-4          | 100 A-2 | 142  | 243 B-3        | 140 |    |
|    | M-5          | 100 A-3 | 163  | 428 B-4        | 140 |    |
|    | M-6          | 100 A-2 | 142  | 170 B-1        | 140 |    |
|    | M-7          | 100 A-2 | 142  | 170 B-2        | 140 |    |
| 15 | M-8          | 75 A-2  | 124  | 224 B-3        | 140 |    |
|    |              | 25 A-6  |      |                |     |    |

\*TIPA = Trisisopropanolamin

#### Vergleich

|    |      |         |     |         |     |  |
|----|------|---------|-----|---------|-----|--|
| 25 | M-9  | 100 A-5 | 147 | 257 B-3 | 140 |  |
|    | M-10 | 100 A-4 | 177 | 431 B-4 | 140 |  |
|    | M-11 | 100 A-7 | 112 | 57 B-5  | 140 |  |

M-9 ist nicht erfindungsgemäß, da Hydroxylpolyester A-5 kein Hexandiol-1,6 enthält.

M-10 ist nicht erfindungsgemäß, da Hydroxylpolyester A-4 zu wenig Isophthalsäure enthält.

M-11 ist nicht erfindungsgemäß, da das Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere B-5 einen Monomergehalt von >0,15 Gew.-% enthält.

35 Auswahl der in den Beispielen genannten Folien und Folienverbunde, Erklärung der Abkürzungen:

ALU : Aluminiumfolie, 40  $\mu$ , glänzende Seite wird kaschiert

PA : Polyamidfolie, ungereckt, 50  $\mu$

PE : Polyethylen, 50  $\mu$ , gleitmittelhaltig, coronarisiert

PETP : Polyesterfolie, 75  $\mu$

40 PA/PE = Verbund 1

PP/PE = Verbund 2

PETP/PE = Verbund 3

Alu/PE = Verbund 4

Auftragsmenge 2 bis 3 g Klebstoff pro m<sup>2</sup>.

45 Die Auswahl der Prüfmuster erfolgt aus einem mindestens 20 m langen, um eine Hülse gewickelten Laminat von 30 bis 100 cm Bahnbreite. Die Prüfmuster werden nach Abwickeln von 5 Wickellagen aus der Mitte der Verbundfolienbahn ausgeschnitten.

Die Verbundfestigkeitsprüfungen erfolgen jeweils 24 Stunden und 1 Woche nach der Herstellung der Folien. Vom Zeitpunkt der Herstellung werden die Folien in einem klimatisierten Raum bei 23°C und 50 % Luftfeuchte gelagert.

#### Prüfungsdurchführung:

55 Je 15 mm breite Streifen der Lamine werden mit der Schlagschere auf ca. 30 cm Länge kantenparallel geschnitten. Die Verbundprüfung erfolgt als T-Schälung in Anlehnung an DIN 53289 mit einer VNGG-Prüfmaschine der Fa. Brugger, München, mit 100 mm/min Abzugsgeschwindigkeit auf mindestens 10 cm Prüflänge. Die Angaben erfolgen in Newton/15 mm. Alle Ergebnisse sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

|    | Verbund 1 | Verbund 2 | Verbund 3 | Verbund 4 |          |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
|    | 24H/7d    | 24h/7d    | 24h/7d    | 24h/7d    |          |
| 5  |           |           |           |           |          |
|    | M-1       | 0,9/4,0   | 1,2/9,5+  | 1,2/4,5   | 0,8/2,3  |
|    | M-2       | 1,2/6,4+  | 1,6/7,8+  | 2,4/4,4   | 1,0/2,5  |
| 10 | M-3       | 2,2/5,5   | 2,3/3,6   | 2,9/4,7   | 2,0/2,2  |
|    | M-4       | 2,0/4,5   |           | 1,9/2,6+  | 1,4/2,4  |
|    | M-5       | 1,0/4,3   | 1,3/3,1   | 1,7/3,2   | 1,6/1,6  |
| 15 | M-6       | 2,5/3,4   |           | 2,2/4,0+  | 2,5/4,4  |
|    | M-7       | 3,9/5,0   |           | 1,7/4,4+  | 2,5/4,3  |
|    | M-8       | 1,5/4,3   |           | 2,2/3,6+  | 2,0/2,2  |
| 20 | Vergleich |           |           |           |          |
|    | M-9       | 0,5/5,0   |           | 0,2/1,8   | 0,3/2,2  |
|    | M-10      | 0,2/3,4   | 0,5/3,6   | 0,7/3,5   | 0,2/1,9  |
| 25 | M-11      | 3,0/3,5   | 4,8/6,9   | 7,2/6,3+  | 9,0/6,4+ |

+ = Folienabriß

30

Mischungen 9 und 10 zeigen zu niedrige Anfangsfestigkeiten.

Migrationsuntersuchungen an Verbund 1 und 11

35

Die Bestimmung der Migratwerte von aromatischen Polyisocyanaten erfolgt in Anlehnung an die Methode nach Paragraph 35 LMBG.

Der zu untersuchende Folienverbund wird als Rollenmuster im Klimaraum bei 23°C und 50 % rel. Feuchte gelagert. Nach 1, 2, 3, ... 10 Tagen werden jeweils 10 Lagen Folienbann abgewickelt und je zwei Prüflinge zur Herstellung der Prüfbeutel (Kontaktfläche mit den Prüflebensmitteln 2 dm<sup>2</sup> entnommen.

40

Die Prüfbeutel werden mit auf 70°C aufgewärmten 100 ml dest. Wasser bzw. 100 ml 3%iger Essigsäure gefüllt, verschweißt und bei 70°C für zwei Stunden gelagert. Unmittelbar nach der Lagerung werden die Beutel entleert und die Prüflebensmittel auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Nachweis der migrierten Polyisocyanate erfolgt durch Diazotierung der im Prüflebensmittel vorhandenen aromatischen Amine und anschließende Kupplung mit N-(1-Naphthyl)ethylendiamin.

45

Zur quantitativen Bestimmung werden die Extinktionswerte der Kupplungskomponente gegen die jeweilige O-Probe vermessen, und die Werte anhand einer Eichkurve in µg Aniliniumhydrochlorid/100 ml Prüflebensmittel umgerechnet.

50

55

| Tage | Prüflebensmittel             |      |      |      |                   |      |      |              |  |
|------|------------------------------|------|------|------|-------------------|------|------|--------------|--|
|      | dest. Wasser                 |      |      |      | 3 %ige Essigsäure |      |      |              |  |
|      | M-4                          |      | M-11 |      | M-4               |      | M-11 |              |  |
| 5    | 1                            | 0,50 | 0,54 | > 5  |                   | 0,30 | 0,30 | > 5          |  |
|      | 2                            | 0,35 | 0,45 | > 5  |                   | nd   | nd   | > 5          |  |
|      | 3                            | 0,21 | 0,31 | > 5  |                   | 0,26 | nd   | > 5          |  |
| 10   | 4                            | nd   |      | > 5  |                   | nd   |      | > 5          |  |
|      | 5                            | nd   |      | 2,22 | 2,32              | nd   |      | 3,11<br>3,12 |  |
|      | 6                            | nd   |      | 1,91 | 1,98              | nd   |      | 2,61<br>2,67 |  |
| 15   | 7                            | nd   |      | 1,58 | 1,66              | nd   |      | 1,24<br>1,64 |  |
|      | 8                            | nd   |      | 1,06 | 1,26              | nd   |      | 1,34<br>1,37 |  |
|      | 9                            | nd   |      | 0,88 | 0,91              | nd   |      | 0,91<br>1,08 |  |
| 20   | nd = unterder Nachweisgrenze |      |      |      |                   |      |      |              |  |

Wie man sieht, sind die erfindungsgemäßen Verbunde nach drei Tagen migrationsfrei.

#### Patentansprüche

1. Lösungsmittelfreie Zweikomponentenpolyurethanklebstoffsysteme, die zu Folienverbunden mit hoher Anfangsfestigkeit und niedrigen Migrationswerten führen, auf Basis von Hydroxylpolyestern (A) und Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren (B) in einem Verhältnis der Hydroxylgruppen zu freien Isocyanatgruppen von 1:1,05 bis 1:2,0, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydroxylpolyester

A mit einer Hydroxylzahl von 80 bis 200 aus

54 bis 58 mol-% einer Polyolmischung aus (i) 70 bis 90 mol-% Hexandiol-1,6 und (ii) 10 bis 30 mol-% mindestens eines höherwertigen Alkohols, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit und Gemischen dieser Polyole, und

46 bis 42 mol-% einer Dicarbonsäuremischung aus (iii) 50 bis 80 mol-% Isophthalsäure, (iv) 30 bis 20 mol-% mindestens einer Dicarbonsäure der Formel  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  ( $n$  = eine ganze Zahl von 2 bis 8) und (v) 0 bis 20 mol-% mindestens einer Dicarbonsäure oder mindestens eines Dicarbonsäureanhydrids, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Terephthalsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydro- bzw. Hexahydrophthalsäureanhydrid, besteht, und das Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymer

B aus Polyetherpolyolen mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 1500, 2,4- oder 2,6-Toloylendiisocyanat und deren Gemischen besteht und einen Monomergehalt von kleiner 0,15 Gew.-% und einen Isocyanatgehalt von kleiner 0,15 Gew.-% und einem Isocyanatgehalt zwischen 4 und 11 Gew.-% aufweist.

2. Zweikomponentenklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydroxylpolyester (A) aus Hexandiol-1,6, Trimethylolpropan und Isophthalsäure, Adipinsäure und gegebenenfalls Phthalsäure aufgebaut ist.

3. Zweikomponentenklebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymer (B) einen Monomergehalt von kleiner 0,1 Gew.-% aufweist.

4. Zweikomponentenklebstoff nach einen der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymer (B) aus einer Polyetherpolyolmischung mit einer mittleren Funktionalität von 2,05 bis 2,40 aufgebaut ist.

5. Zweikomponentenklebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymer (B) auf 2,4-Toluylendiisocyanat aufgebaut ist.

6. Zweikomponentenklebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Aufbau des Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren (B) verwendeten Polyether mindestens 90 % sekundäre Hydroxylgruppen enthalten.
- 5 7. Zweikomponentenklebstoff nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymer (B) das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxygruppen der Polyetherpolyole zwischen 1,6:1 bis 1,8:1 liegt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55